

1P043

電荷間距離を制御したジカチオン TCNQ 塩の構造と物性

(北大院・総化¹、JST-CREST²) 窪田 啓之^{1,2}、高橋 幸裕^{1,2}、長谷川 裕之²、
原田 潤^{1,2}、稲辺 保^{1,2}

Structures and physical properties of dication-TCNQ salts with controlled charge separation

(Grad. School of Chem. Sci. and Eng. Hokkaido Univ,¹ JST-CREST² Hiroyuki Kubota^{1,2},
Yukihiro Takahashi^{1,2}, Hiroyuki Hasegawa², Jun Harada^{1,2}, Tamotsu Inabe^{1,2})

【序】

1989年にG.R.Desirajuによって提唱されたCrystal Engineeringは、分子間の非共有結合に基づいた分子ネットワーク形成などを積極的に利用し、望んだ物理的・化学的性質を持った結晶を得るための結晶設計の分野である。この中で、本研究では、用いるアニオン又はカチオンによって系統的に構造パラメータを調節できるラジカル塩結晶での相互作用に注目した。これは、対成分の構造パラメータの変化によってラジカルの積層構造を制御でき、その結果多様な性質を持った物質群を生み出すことが可能であると考えたからである。具体的には、分子間相互作用への効果を比較・検討しやすいTCNQをアニオンラジカル成分とし、対カチオンとして図1のように分子内に二つの正電荷を持ったジカチオンを用いた塩を作製し、ジカチオン分子の正電荷間距離によるTCNQのスタック構造および物性への影響を調べた。

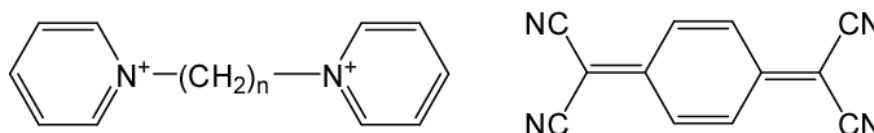


図1 ジカチオン、TCNQの構造式

【実験】

ジカチオン成分は、1,*n*-ジヨードアルカンとピリジンを反応させることによりヨウ素塩として合成した。このヨウ素塩とTCNQを熱アセトニトリル中で混合、徐冷し、ジカチオンTCNQ塩を得た。この方法により、*n* = 2, 3, 4, 5, 6のときに単結晶が得られた。これらの単結晶についてX線構造解析および伝導度測定、磁化率の測定を行った。

【結果・考察】

得られた単結晶は、いずれも組成比(ジカチオン:TCNQ)が1:3または1:4であった。このうち、ジカチオンの炭素鎖長*n* = 3のときには、組成比1:4の構造の異なる2種類の塩が得られ、*n* = 6のときには組成比が1:3のものと1:4のものという2種類の塩が得られた。

X線単結晶構造解析の結果、これらの系ではいずれの場合もTCNQが分子面を重ね

てスタックするカラム構造を形成することがわかった(図 2)。その際、 n の値によって、隣接する TCNQ 分子どうしの重なり具合は際立った変化をみせ、 $-$ 相互作用に起因する電子物性が多様に変化することが予測された。

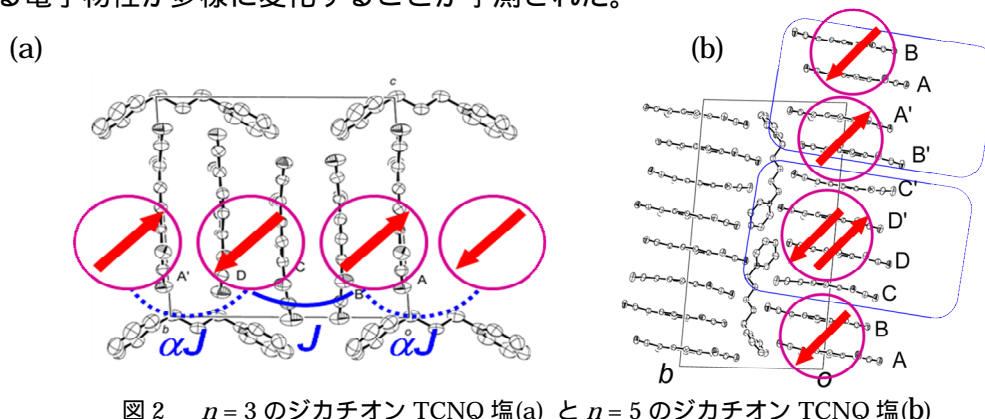


図 2 $n=3$ のジカチオン TCNQ 塩(a) と $n=5$ のジカチオン TCNQ 塩(b)

拡張ヒュッケル法による TCNQ 分子間の LUMO の重なり積分の計算の結果、TCNQ カラムは組成比が 1 : 4 の場合には二量体または四量体となり、組成比が 1 : 3 の場合には三量体となっていることがわかった。

また、得られた単結晶の、TCNQ のスタック方向についての電気伝導度は、多量体化を反映していずれの結晶も半導体的挙動を示し、室温比抵抗は 4300 Ω cm から 28 Ω cm まで変化した。

一方磁化率については、例えば $n=3$ (図 3 左)のような二量体化を示す構造(図 2(a) の AB および CD)では磁気交換相互作用が交互に変化する一次元反強磁性鎖モデルで再現でき、 $n=5$ (図 3 右)の場合には、スピンのペアとなり非磁性となっている四量体(図 2(b)の CDD'C')および 1 スピンずつ保有する 2 組の二量体で構成される四量体(図 2(b)の BA と A'B')からなり、Curie-tail と Singlet-triplet の和で説明できるというように、スタック構造に応じて磁性は多様に変化した。

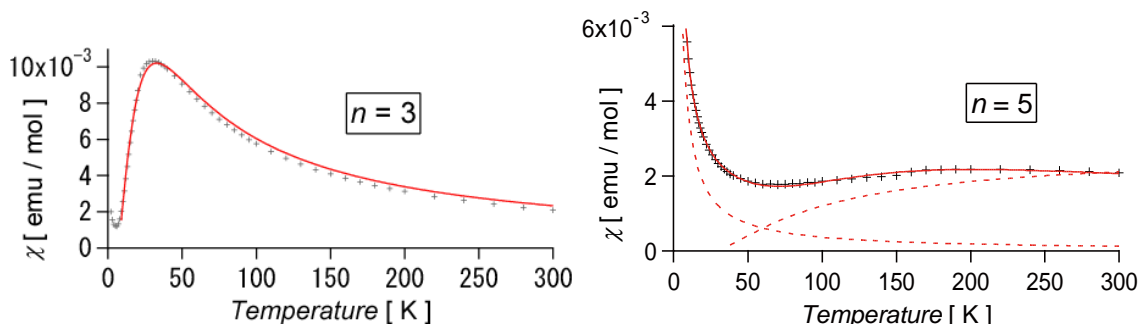


図 3 炭素鎖長による磁化率の違い

以上から、当初の目的に沿った、対成分の単純な分子構造パラメータの変化によって ラジカルの集積構造と物性が様々に変化する物質群を得ることができた。結晶構造の詳細、電子構造のモデルなどについては当日報告する。